

SEA JP11121412/PN

L47 ANSWER 1 OF 1 WPIDS (C) 2002 THOMSON DERWENT

AN 1999-333156 [28] WPIDS

DNN N1999-250786 DNC C1999-098446

TI Lapping powder manufacture for semiconductor device manufacture - involves polymerizing a vinyl compound emulsion without using an emulsifier and a dispersing agent.

DC A18 A85 L03 P61 U11

PA (SUMO) SUMITOMO CHEM CO LTD

CYC 1

PI JP 11121412 A 19990430 (199928)* 5p <—

ADT JP 11121412 A JP 1997-286599 19971020

PRAI JP 1997-286599 19971020

AN 1999-333156 [28] WPIDS

AB JP 11121412 A UPAB: 19990719

NOVELTY - An emulsion of a vinyl compound is polymerized without using an emulsifier and a dispersing agent to obtain the lapping powder. DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for the lapping powder which contains an aqueous emulsion of vinyl compound resin polymer particles.

USE - Used for semiconductor device manufacture (claimed).

ADVANTAGE - Aggregation or sedimentation of polishing particles on addition of an oxidizing agent or chemical agent is prevented. The lapping powder is stable and redispersion of polishing particles is not necessary. Damage to the ground surface is avoided. Since polishing particles are a resin which is burnt with oxygen after polishing, polished surface without residual particles is obtained. Residual particles are easily removed from the ground film surface so defects in semiconductor device and lapping powder are prevented.

Dwg.0/0

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-121412

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月30日

(51) Int.Cl.⁹
H 0 1 L 21/304
B 2 4 B 57/02
C 0 8 L 57/00
C 0 9 K 3/14

識別記号
3 2 1
5 5 0

F I
H 0 1 L 21/304
B 2 4 B 57/02
C 0 8 L 57/00
C 0 9 K 3/14

3 2 1 P
5 5 0 K

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平9-286599
(22) 出願日 平成9年(1997)10月20日

(71) 出願人 000002093
住友化学工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(72) 発明者 ▲すくも▼田 篤
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(72) 発明者 高島 正之
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(72) 発明者 讃良 憲一
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(74) 代理人 弁理士 久保山 隆 (外1名)

(54) 【発明の名称】 半導体装置製造用研磨剤及び該研磨剤の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 酸化剤や化学試薬の添加により研磨粒子の凝集や沈降が起こらず、また長期間保存しても研磨剤として物性上安定なため、研磨時に研磨粒子を再分散させる必要がない上に安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能である、などの特徴を有しており、さらに実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を発現することができ、また傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤の製造方法を提供する。

【解決手段】 ビニル化合物重合体樹脂粒子を含有し、かつ乳化剤及び分散剤のいずれをも含有しない水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤、及び、乳化剤及び分散剤のいずれをも用いることなくビニル化合物を乳化重合する上記の半導体装置製造用研磨剤の製造方法。

(2)

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニル化合物重合体樹脂粒子を含有し、かつ乳化剤及び分散剤のいずれをも含有しない水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤。

【請求項2】 乳化剤及び分散剤のいずれをも用いることなくビニル化合物を乳化重合する請求項1記載の半導体装置製造用研磨剤の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体装置製造用研磨剤及び該研磨剤の製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、酸化剤や化学試薬の添加により研磨粒子の凝集や沈降が起こらず、また長期間保存しても研磨剤として物性上安定なため、研磨時に研磨粒子を再分散させる必要がない上に安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能である、などの特徴を有しており、さらに実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を発現することができ、また傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤の製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、LSIの高集積化、高性能化のために様々な微細加工技術が研究開発されている。このなかで化学的機械研磨方法（ケミカルメカニカルポリッシング、以下CMPと省略する）が注目されている。CMPは研磨剤と被研磨体の間の化学的作用と研磨剤中の研磨粒子の機械的作用とを複合化させた技術であり、特に多層配線形成工程における層間絶縁膜の平坦化、金属プラグ形成、埋め込み金属配線形成において必須の技術となっている。

【0003】LSIの高速化の観点から、金属配線に使用される金属には低い抵抗を有するAl（アルミニウム）やCu（銅）が今後主流になると思われ、これらの金属を用いた金属プラグ形成や埋め込み配線形成が活発に検討されている。一般にこうした金属膜のCMPでは、アルミナやシリカ等の無機性の粒子と硝酸第二鉄や過酸化水素水などの酸化剤との混合物からなる研磨剤スラリーが主に検討されている。しかしながらAlやCuの金属は硬度が低いため、アルミナやシリカ等の硬度の高い無機性の粒子で研磨すると金属膜表面に傷がついて表面が粗くなったり、配線用金属膜に研磨粒子が埋め込まれたりする。また溝や開口部に埋め込まれた配線用金属膜の幅が広い領域では、中心部の厚さが薄くなるディッシング（dishing）が発生する。ディッシングが生じると、その部分に研磨粒子が残留しやすくなり、

特にAlやCuのように硬度が低い金属ではその傾向が顕著に現れる。配線用金属膜表面の傷やディッシングの発生、あるいは研磨粒子の残留等は、配線抵抗を増加させたり、断線を引き起こして、信頼性の低下や製品の歩留まりの低下を招く。

【0004】また、無機性のスラリーは凝集、沈殿しやすく、比重や粒子径が大きい研磨粒子を用いた場合は保管中に容器底部に沈降してしまう。凝集したスラリーをそのまま研磨に用いた場合、凝集によって粒子径が大きくなった粒子は金属膜表面を傷つけ、スラリー濃度が不均一になることから研磨の安定性に問題が生じる。

【0005】このような不具合を改良する方法として、近年、特開平7-86216号公報に記されるように、有機高分子化合物を主成分とする粒子を研磨粒子として使用する方法が提案されている。この方法では、PMM Aなどのメタクリル樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂等の有機高分子化合物あるいはカーボンブラック等の研磨粒子を分散剤とともに水に分散させて研磨に供することにより、金属膜研磨時の傷の発生を抑制し、研磨の安定性を向上させることが提案されている。また、本発明者らは、特願平9-77058号において、乳化重合により得られるビニル化合物重合体樹脂粒子を研磨粒子として使用する方法を提案した。この方法では、研磨粒子を水に分散させる工程が不要であり、研磨剤スラリー中での研磨粒子の分散性が際めて良好で、長期間保存しても研磨粒子の凝集や沈降がなく、乳化重合時に研磨粒子の粒径が任意に制御でき、その形状は球形であるため安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がない、などの特徴を有しており、さらに傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面を得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤の製造方法を提供することができた。しかしながら、これら提案されている方法の研磨剤は、研磨速度が小さいため、実際の半導体装置の生産には対応できない。

【0006】また、研磨剤スラリーには通常、硝酸第二鉄や過酸化水素水のような被研磨面を酸化させるための酸化剤が含まれている。この酸化剤は、被研磨面がW（タングステン）を主成分とする金属膜の場合には、硬いW膜を柔らかい酸化膜に酸化させることにより研磨しやすくするために、また被研磨面がAlを主成分とする金属膜の場合には、研磨粒子より柔らかいAl膜が研磨粒子との接触によって傷を発生しないよう硬い酸化膜にして保護するために用いられている。このような酸化剤のほかにも、研磨を促進するために様々な化学試薬を添加する方法が検討されている。たとえば、本発明者らは、特願平9-80101号において、被研磨金属膜が化学的機械研磨によって研磨され、スラリー溶液中に溶

(3)

解した金属について注目した結果、溶液中の金属がスラリー中の水により溶け込みやすい形態で存在した場合に、被研磨金属膜がより高速に研磨されることを見出した。具体的には、フッ化アンモニウムを添加したスラリーによりA1を主成分とする被研磨膜を研磨した場合、フッ化アンモニウムを添加しない場合に比較して、A1膜の研磨速度が著しく向上することを見出した。

【0007】しかしながら、これらの酸化剤や化学試薬の添加はスラリーの安定性に悪影響を及ぼすことが多い。スラリーの種類と化学試薬の組み合わせによっては、添加時に粒子の凝集が起こりスラリーの流動性を失うことや、添加後に時間の経過とともに粒子の凝集が起こることがある。凝集したスラリーをそのまま研磨に用いた場合、凝集によって粒子径の大きくなった粒子は金属膜表面を傷つけ、スラリー濃度が不均一になることから研磨の安定性に問題が生じる。このため、研磨時に前以って粒子を再分散させておき、また研磨中にも粒子が沈降することがないように注意を払う必要が生じる。また、このようなスラリーでは研磨粒子と化学試薬の効果を十分に生かすことができないことから研磨速度も低下してしまう。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】かかる現状に鑑み、本発明が解決しようとする課題は、酸化剤や化学試薬の添加により研磨粒子の凝集や沈降が起こらず、また長期間保存しても研磨剤として物性上安定なため、研磨時に研磨粒子を再分散させる必要がない上に安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生がなく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能である、などの特徴を有しており、さらに実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を発現することができ、また傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤の製造方法を提供する点に存するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のうちの発明は、ビニル化合物重合体樹脂粒子を含有し、かつ乳化剤及び分散剤のいずれをも含有しない水性エマルジョンからなる半導体装置製造用研磨剤に係るものである。

【0010】また本発明のうちの発明は、乳化剤及び分散剤のいずれをも用いることなくビニル化合物を乳化重合する上記の半導体装置製造用研磨剤の製造方法に係るものである。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明におけるビニル化合物としては、スチレン、ビニルトルエン、 α -メチルスチレン

などの芳香族ビニル化合物；ブタジエン、イソプレンなどの共役ジエン系化合物；塩化ビニル、塩化ビニリデンなどのハロゲン化ビニル；エチレン；酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ピバリン酸ビニル、ラウリル酸ビニル、パーサチック酸ビニルなどのビニルエステル；（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸ステアシルなどの（メタ）アクリル酸と炭素数1～18のアルキルアルコールとのエステル化合物；マレイン酸エステル、フマル酸エステル、イタコン酸エステルなどのジカルボン酸ビニルエステル；（メタ）アクリロニトリルなどを例示することができる。これらのビニル化合物は単独で重合させてもよく、あるいは一種以上他のビニル化合物と共重合させてもよい。また、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、無水マレイン酸などカルボキシル基を有するモノマー、スチレンスルホン酸、ビニルスルホン酸などイオン解離基を有するモノマー、アクリルアミド、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートなどアミド基、水酸基などの親水基を有するモノマー、メトキシ基、グリシジル基などを有する官能性ビニルモノマー、 α 、 β -不飽和結合を有するモノマー、ポリ（メタ）アクリレートなどの多官能性モノマーなどを必要に応じて用いることも可能である。

【0012】乳化重合の方法としては、乳化剤及び分散剤のいずれをも使用しない点を除いて特に制限はなく、たとえばモノマーの添加方法は、モノマーの全量を最初に添加して重合してもよく、分割添加、連続添加して重合してもよい。開始剤の添加方法も、同様に特に制限はない。

【0013】重合開始剤としては、フリーラジカルを発生し、かつイオン解離性の化合物であればいずれも使用することが可能であり、過硫酸カリウム、過硫酸ナトリウム、過硫酸アンモニウム、2, 2-アゾビス（2-アミジノプロパン）塩酸塩など、又はこれらとL-、D-アスコルビン酸、亜硫酸塩、ロンガリット、硫酸第一鉄のような還元剤と組み合わせたレドックス系としてもよい。

【0014】重合開始剤濃度は、モノマーに対して0.05重量%以上必要であり、該重合開始剤濃度が過小であると粒子の安定性が悪化する。

【0015】重合温度は、通常30～100℃、好ましくは40～80℃である。

【0016】樹脂粒子の粒径及び粒度分布は、開始剤濃度、モノマー組成、モノマーの添加方法、攪拌条件などの操作により制御することができる。樹脂粒子の平均粒径は、0.05～0.5 μm であることが好ましい。該平均粒径が過小であると粒子が凝集して被研磨表面に傷が発生する可能性があり、一方該平均粒径が過大であると

(4)

被研磨表面に傷が発生し、ディッシングが増大する可能性がある。また、研磨剤スラリー中の研磨粒子が沈降しやすくなり、長期間の保存には適さない。

【0017】半導体装置製造プロセスに用いることを考慮すると、重合系内に添加する開始剤などの原料は、金属塩でないものが好ましい。

【0018】本発明の半導体装置製造用研磨剤の被研磨対象膜としては、純Al膜、AlSiCu合金、AlCu合金等のAlを主成分とする合金からなる膜、純Cu膜、シリコン酸化膜、シリコン窒化膜、アモルファスシリコン膜、多結晶シリコン膜、単結晶シリコン膜等があげられる。

【0019】本発明の半導体装置製造用研磨剤は、酸性からアルカリ性までの幅広いpH範囲で研磨に使用することが可能である。

【0020】また、化学的エッチングを促進するような薬品や酸化剤を添加して研磨することも可能である。

【0021】本発明の研磨剤は、乳化剤及び分散剤のいずれをも含有しないことを最大の特徴とし、かかる研磨剤を製造するために乳化剤及び分散剤のいずれをも用いることなくビニル化合物を乳化重合する必要がある。研磨剤が乳化剤又は分散剤を含有すると、経時的に研磨粒子が凝集し、研磨剤の粘度が上昇し、かかる研磨剤を用いた場合には、均一な研磨が困難になる。

【0022】

【実施例】以下に実施例により本発明を説明する。

【0023】＜樹脂エマルジョンの調製＞温度調節器、攪拌機を有する500ミリリットルの反応器に、超純水266g、重合開始剤として過硫酸アンモニウム0.7gを入れ、80℃に昇温した後、反応器内を窒素ガスで置換した。その後、反応器にモノマーとしてメタクリル酸メチル70gを4時間かけて一定速度で供給してメタクリル酸メチルの重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。得られたエマルジョン中のメタクリル酸メチル重合体の粒子濃度は20.1重量%であった。顕微鏡観察により、この樹脂粒子は平均粒径が0.3μmの球状で、樹脂粒子の凝集物は観察されなかった。

【0024】＜本発明によらない樹脂エマルジョンの調製＞

（比較例1）乳化剤としてラウリル硫酸アンモニウム3g、超純水50g、ビニル化合物としてスチレン100gを攪拌混合しモノマー乳化液を調製した。つぎに温度調節器、攪拌機を有する500ミリリットルの反応器に、ラウリル硫酸アンモニウム0.09gと超純水17

5gを入れ、75℃に昇温した後、反応器内を窒素ガスで置換した。その後、反応器に重合開始剤として4重量パーセントの過硫酸アンモニウム水溶液10gを供給し、続いて先に調製したモノマー乳化液を4時間かけて一定速度で供給してスチレン重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。

【0025】（比較例2）ビニル化合物としてメタクリル酸メチルを用いたこと以外は比較例1と同様に重合を行い、メタクリル酸メチル重合体粒子が分散した樹脂エマルジョンを得た。

【0026】＜スラリーの化学試験薬添加に対する安定性及び放置安定性試験＞樹脂エマルジョンに純水とフッ化アンモニウム水溶液を加えて、樹脂粒子濃度が10重量%、フッ化アンモニウム濃度が2重量%の研磨剤スラリーを調製した。フッ化アンモニウムの添加に対してスラリーの粘度の上昇は認められなかった。一方、本発明によらないスラリーについては、添加と同時に、あるいは経時的にスラリーの粘度の上昇が認められた。

【0027】同様に、硝酸第二鉄水溶液を加えて、樹脂粒子濃度が10重量%、硝酸第二鉄濃度が2重量%の研磨剤スラリーを調製した。硝酸第二鉄の添加に対してスラリーの粘度の上昇は認められなかった。一方、本発明によらないスラリーについては、添加と同時にスラリーの粘度の上昇が認められた。

【0028】フッ化アンモニウムを添加したスラリーについては、室温下で3ヶ月間放置してスラリーの粘度及び粒子径を測定した。下表に示すように、スラリー粘度の上昇及び粒子の凝集や粒子の沈降は認められなかった。一方、本発明によらないスラリーについては、粘度の上昇、凝集、沈降が観察された。

【0029】＜Alの研磨＞上記の研磨剤スラリーを用いて、スパッタリングで成膜したAl膜の付いたウェハを研磨機（PRESI社、MECAPOL P-200）で研磨した。研磨条件は、回転定盤の回転数 550rpm、ウェハ保持台の回転数 75rpm、研磨圧力240g/cm²、研磨スラリー流量 55ml/分、研磨時間1分間とした。その結果、Alの研磨速度は3700オングストローム/分であり、研磨後のAl表面に傷は観察されなかった。また、これによらない従来のPMMAスラリーを用いた場合の研磨速度は2900オングストローム/分であった。

【0030】

【表1】

(5)

経過 日数	実施例 1		比較例 1		比較例 2	
	粘度	粒子径	粘度	粒子径	粘度	粒子径
1	3	0.25	4	0.18	73	5.8
2	3	0.25	65	78	73	7.9
4	4	0.25	82	81	76	7.8
8	4	0.25	85	84	78	7.5
15	4	0.26	86	75	73	7.6
29	4	0.26	85	77	74	7.4
92	4	0.26	81	81	73	7.5

〔単位〕

経過日数：日

粘度：mPa・s

粒子径：μm

【0031】

【発明の効果】以上説明したとおり、本発明により、酸化剤や化学試薬の添加により研磨粒子の凝集や沈降が起こらず、また長期間保存しても研磨剤として物性上安定なため、研磨時に研磨粒子を再分散させる必要がない上に安定した研磨特性が得られ、被研磨表面に傷の発生が

10 なく、研磨粒子が樹脂であるため、研磨後に酸素プラズマ等で燃焼させることにより、被研磨膜表面から完全に除去することが可能である、などの特徴を有しており、さらに実際の半導体装置製造に必要な研磨速度を発現することができ、また傷やディッシング、残留粒子のない研磨膜表面が得られるため、研磨粒子の残留による信頼性の低下や製品歩留まりの低下等の半導体装置製造における不良を引き起こすことがない半導体装置製造用研磨剤、及び該研磨剤の製造方法を提供することができた。